

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-126689

(43)Date of publication of application : 07.05.2003

(51)Int.Cl.

B01J 20/18

B01D 53/34

B01D 53/72

B01D 53/81

F01N 3/08

F01N 3/10

F01N 3/28

(21)Application number : 2001-329196

(71)Applicant : TOSOH CORP

(22)Date of filing : 26.10.2001

(72)Inventor : YOSHIDA SATOSHI

OGAWA HIROSHI

ARIGA KO

NAKANO MASAO

(54) ADSORBENT FOR HYDROCARBON AND REMOVAL METHOD BY ADSORBING HYDROCARBON

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a high heat-resistant adsorbing agent having an excellent adsorption capacity and an excellent adsorption retaining force of hydrocarbon in co-presence of water and not influencing adsorption performances of the hydrocarbon by an atmosphere of a treating gas and a method for adsorbing and removing the hydrocarbon contained in the treating gas using the adsorbent.

SOLUTION: Zeolite in which an absolute value of charge of oxygen determined from an electronegativity averaging principle of Sanderson is 0.210 or higher and a molar ratio of SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> is 30 or higher is used as the adsorbent for hydrocarbon.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 06.09.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 24.04.2007

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号  
特開2003-126689  
(P2003-126689A)

(43)公開日 平成15年5月7日(2003.5.7)

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード(参考)
B 0 1 J 20/18		B 0 1 J 20/18	D 3 G 0 9 1
B 0 1 D 53/34		F 0 1 N 3/08	A 4 D 0 0 2
53/72		3/10	A 4 G 0 6 6
53/81		3/28	3 0 1 C
F 0 1 N 3/08		B 0 1 D 53/34	B
審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 7 頁) 最終頁に続く			

(21)出願番号 特願2001-329196(P2001-329196)

(22)出願日 平成13年10月26日(2001.10.26)

(71)出願人 000003300

東ソー株式会社

山口県新南陽市開成町4560番地

(72)発明者 吉田 智

山口県新南陽市土井2丁目15番4-301号

(72)発明者 小川 宏

山口県新南陽市土井2丁目15番4-408号

(72)発明者 有賀 耕

山口県徳山市大字下上45番8号

(72)発明者 中野 雅雄

山口県光市虹ヶ丘7丁目6番12号

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 炭化水素用吸着剤及び炭化水素の吸着除去方法

(57)【要約】

【課題】水共存下でのH Cの吸着容量及び吸着保持力に優れ、且つそのH Cの吸着性能が処理ガスの雰囲気に影響されることのない高耐熱性の吸着剤、及びその吸着剤を用いて処理ガス中に含有されるH Cを吸着除去する方法を提供する。

【解決手段】S a n d e r s o nの電気陰性度平均化原理から求めた酸素の電荷の絶対値が0.210以上で、且つS i O<sub>2</sub>/A l<sub>2</sub>O<sub>3</sub>モル比が30以上のゼオライトを炭化水素用吸着剤として用いる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】Sanderson の電気陰性度平均化原理から求めた酸素の電荷の絶対値が 0.210 以上で、且つ  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  モル比が 30 以上のゼオライトからなる炭化水素用吸着剤。

【請求項 2】吸着される炭化水素が、半経験的分子軌道計算 (AM1) を用いて計算した水素原子の Mulliken 電荷の少なくとも 1 つが 0.16 以上である分子を、少なくとも一種以上を含む請求項 1 に記載の炭化水素用吸着剤。

【請求項 3】吸着される炭化水素が、ベンゼン、置換ベンゼン、アルケンからなる群より選ばれる少なくとも一種以上を含む請求項 2 に記載の炭化水素用吸着剤。

【請求項 4】請求項 1～3 のいずれかに記載の炭化水素用吸着剤を処理ガスに接触させることを特徴とする炭化水素の吸着除去方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、処理ガス中、例えば内燃機関より排出される排ガス中に含まれる炭化水素（以下 HC とする）を浄化する吸着剤及び HC の吸着除去方法に関するものであり、例えば自動車などの内燃機関から排出される排ガス中の HC 吸着除去等に適用することができる。

## 【0002】

【従来の技術】自動車等の内燃機関から排出される HC を含有する排ガスの浄化において、三元触媒を用いて、排ガスと接触させる方法が実用化されている。しかし、エンジン始動時においては、排ガス中の HC 濃度が高いことに加えて、三元触媒が作動する温度に達していないため、HC は浄化されずにそのまま排出される。

【0003】低温時の排ガスからの HC 浄化に対し、特開平 2-135126 号公報では HC を吸着浄化することを目的として、Y 型ゼオライト及びモルデナイトのゼオライトをコートしたモノリス担体の一部に 1 種以上の金属を担持した HC 吸着剤を用いた排ガス浄化装置が提案されている。この他にもゼオライトを構成成分とした HC 吸着剤が数多く提案されている。例えば、特開平 6-126165 号公報では Ag を担持した分子篩、特開平 7-185326 号公報ではアルカリ金属、アルカリ土類金属のうちの 1 種以上の金属、及び Ag、分子篩から構成された HC 吸着剤が提案されている。また特開平 8-10613 号公報では元素の電気陰性度が 1.40 以上のイオンが少なくとも 1 種含まれたゼオライトからなる吸着剤、特開平 9-99207 号公報では Al の一部又は全部を Fe で置換したゼオライトからなる吸着剤、特願 2000-117187 号ではアルカリ金属を含有し、アルカリ土類金属及び遷移金属を含有しないゼオライトからなる吸着剤が提案されている。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】近年、環境問題が大きくクローズアップされ、HC 排出量の低減技術の向上が望まれている。自動車等の内燃機関から排出される排ガスには HC、水等が含まれており、排ガスから HC 吸着剤を用いて吸着浄化する場合、吸着した HC を浄化する必要がある。吸着 HC を三元触媒で直接燃焼するためには、三元触媒の作動温度まで排ガス中の HC を吸着保持できる吸着剤が要求される。つまり吸着剤には、水共存下での HC の吸着容量及び吸着保持力が必要である。また、内燃機関の排ガスは、運転状況により酸化雰囲気（リーン）から還元雰囲気（リッチ）までの幅広い状態をとり、排ガスの温度は 600℃ 以上にも達する。そのため、吸着剤は排ガスの雰囲気に影響されず、高温に晒された後でも十分な吸着容量を有し、かつ十分な吸着保持力を有することが必要である。即ち、いずれの排ガス雰囲気においても耐熱性の高い吸着性能を有する吸着剤である必要がある。

【0005】しかし、上記の従来技術に開示されている吸着剤では水共存下での HC の吸着容量、吸着保持力、耐熱性の何れかにおいて不十分であった。例えば、H 型の低シリカゼオライトでは、排ガス中に含まれる水の影響により、HC 吸着容量が小さく、更には耐熱性も不十分であった。また H 型の高シリカゼオライトでは、疎水性が高いため、水の影響は受け難く HC 吸着容量は大きい、吸着保持力が不足であった。

【0006】本発明の目的は、以上のような従来技術の問題点を解決する為になされたものであり、水共存下での HC の吸着容量及び吸着保持力に優れ、且つその HC の吸着性能が処理ガスの雰囲気に影響されることのない高耐熱性の吸着剤、及びその吸着剤を用いて処理ガス中に含有される HC を吸着除去する方法を提供するところにある。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者は、上記課題に対して、水共存下での HC の吸着-脱離特性を鋭意検討した結果、ゼオライトのルイス塩基性が大きく、且つ  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  モル比が大きいゼオライトが、これまでに開示された HC 吸着剤に比べて、HC の吸着保持力に優れ、更には高温に晒された後でも高い吸着性能を有することを見出し本発明を完成するに至った。

【0008】即ち本発明は、ゼオライトのルイス塩基性が大きく、且つ  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  モル比が大きいゼオライトからなる炭化水素用吸着剤、及びそのような炭化水素用吸着剤を処理ガスに接触させることを特徴とする炭化水素の除去方法に関するものである。以下、本発明を詳細に説明する。

【0009】本発明に用いられるゼオライトは、Sanderson の電気陰性度平均化原理から求めた酸素の電荷の絶対値が 0.210 以上であることが必須である。

【0010】本発明では、ルイス塩基性の指標として、Sandersonの電気陰性度平均化原理から求めた酸素の電荷の絶対値を用いる。Sandersonの電気陰性度平均化原理から求めた酸素の電荷の絶対値は、ゼオライトの塩基性を議論する際に、一般的に広く用いられている。Sandersonの電気陰性度平均化原理は、Sandersonが成書Chemical Bonds and Bond Energy (1971)で提唱した方法で、化合物中の各電荷を電気陰性度から計算するものである。化合物 $P_p Q_q R_r$ の電気陰性度 $S_{int}$  および元素Qの電荷 $\delta_Q$ は下式で表される。

【0011】

$$S_{int} = (S P^p \cdot S Q^q \cdot S R^r)^{1/(p+q+r)}$$

$$\delta_Q = (S_{int} - S Q) / (2.08 \cdot S Q^{1/2})$$

ゼオライトを構成する代表的元素のS値は、O: 5.21, Si: 2.84, Al: 2.22, H: 3.55, Li: 0.74, Na: 0.70, K: 0.42, Cs: 0.28, Mg: 1.56, Ca: 1.22, Zn: 2.98, Ti (IV): 1.40, Ag (I): 2.57である。

【0012】ゼオライトのルイス塩基性は、Sandersonの電気陰性度平均化原理から求めた酸素の電荷の絶対値が大きいほど、大きくなる。酸素の電荷の絶対値が0.210より小さいと、ゼオライトのルイス塩基性は小さ過ぎて、HCの吸着保持力が低い。酸素の電荷の絶対値は、大きいほど好ましく、少なくとも0.210以上、好ましくは0.220以上、更に好ましくは0.230以上、最も好ましくは0.240以上である。ゼオライトのルイス塩基性が大きいと、ゼオライトの酸素のマイナス電荷とHCの水素のプラス電荷との間に生じる特異的相互作用が大きくなるので、HCの吸着保持力が高くなると考えられる。酸素の電荷の絶対値の上限は特に限定されないが、0.260以下で十分である。

【0013】酸素の電荷の絶対値を大きくするには、ゼオライトにS値の小さい元素を多く取り込ませれば良い。例えば、イオン交換サイト、骨格、ゼオライト細孔中に、S値の小さい元素を多く取り込ませると、酸素の電荷の絶対値は大きくなる。S値の小さい元素としては、Al, Ti, Mn, Li, Na, K, Rb, Cs, Mg, Ca, Sr, Ba等が例示できる。

【0014】S値の小さい元素をゼオライトに取り込ませる方法は、特に限定されない。例えば、イオン交換法によりイオン交換サイトに取り込ませる、ゼオライトの合成時にS値の小さい元素を添加し骨格に取り込ませる、pHスイングにより骨格元素をS値の小さい元素に置換する、含浸法によりS値の小さい元素を酸化物等の状態で担持する等を挙げることができる。S値の小さい元素の使用量および含有量は、酸素の電荷の絶対値が0.210以上になる条件を満足すれば良く、何ら限定

されるものではない。

【0015】また本発明に用いられるゼオライトは、 $SiO_2/Al_2O_3$ モル比が30以上であることが必須である。 $SiO_2/Al_2O_3$ モル比が30より小さいと、HCを吸着する際に水等の極性分子が共存している場合にHCの吸着容量が減少する、更には、ゼオライトの耐熱性が不十分なため高温に晒された後でのHC吸着容量が著しく減少する。

【0016】本発明に用いられるゼオライトの構造は特に限定されないが、公知のMFI, BEA, FAU, MOR, FER, MWW構造のゼオライトを用いることが好ましい。より好ましくは、MFI, BEAが良い。

【0017】ゼオライトの製造方法も特に限定されず、一般的に知られているシリカ源及びアルミナ源等をアルカリ溶液中に分散させ、水熱合成する方法等を採用することができる。更には、製造原料中に有機硬化剤等を添加して製造することもできる。またゼオライトを合成後に修飾する場合には、前述のように、その修飾方法も特に限定されない。

【0018】上記方法により調製されたゼオライトは熱処理（焼成）して用いても良い。その熱処理条件も特に限定されない。通常400～1000℃の範囲の温度、0.5～10時間の範囲の時間で処理することができる。

【0019】以上のようにして、本発明のHC吸着剤を製造することができる。本発明の吸着剤は、シリカ、アルミナ及び粘土鉱物等のバインダーと混合し成形して使用することもできる。粘土鉱物としては、カオリン、アタパルガイト、モンモリロナイト、ベントナイト、アロフェン、セピオライト等を挙げることができる。またコーゼライト製あるいは金属製のハニカム状基材にウォッシュコートして使用することもできる。ウォッシュコートする場合、ハニカム状基材にゼオライトをコートした後に、ゼオライトを修飾する方法、予めゼオライトを修飾した後に、ハニカム状基材にコートする方法などが採用できる。

【0020】上記のような本発明のHC吸着剤に処理ガスを接触させることにより、処理ガス中のHCを吸着除去することができる。

【0021】本発明で処理されるガスに含まれるHCの種類は特に限定されない。例えば、アルカン、アルケン、アルキン、芳香族化合物が例示できる。これらのHCの中では、半経験的分子軌道計算（AM1）を用いて計算した水素原子のMulliken電荷の少なくとも1つが0.16以上である分子を、少なくとも一種以上を含むことが好ましい。水素原子のMulliken電荷の少なくとも1つが0.16以上である分子としては、ベンゼン、置換ベンゼン、アルケン等が例示できる。水素原子のMulliken電荷の上限は特に限定されないが、0.25以下で十分である。

【0022】半経験的分子軌道計算(AM1)は、市販のプログラム等を用いて計算することができる。例えば、Cambridge Software社のChem3Dに付属している半経験的分子軌道計算プログラムMOPAC(AM1)を用いて、ベンゼンの水素原子のMulliken電荷を計算すると、全て+0.19である。トルエンの水素原子のMulliken電荷は、芳香族水素が+0.19、メチル基の水素が+0.13である。またエチレン、プロピレン、i-オクタンの水素原子のMulliken電荷は、それぞれ+0.16、+0.12~+0.18、+0.12~+0.14である。

【0023】水素原子のMulliken電荷の少なくとも1つが0.16以上である分子は、ゼオライトの酸素のマイナス電荷とHCの水素のプラス電荷による特異的な相互作用により、ゼオライトへの吸着熱が大きく脱離し難くなる。すなわち、水素原子のMulliken電荷の少なくとも1つが0.16以上である分子は、ルイス塩基性の大きいゼオライトを吸着剤として用いたときの吸着保持力の向上効果が大きい。

【0024】処理ガスは、具体的には、ガソリンエンジン自動車、ディーゼルエンジン自動車等の内燃機関の排ガスが具体的に例示される。更に上記処理ガスには、HC以外に一酸化炭素、二酸化炭素、水素、窒素、酸素、硫黄酸化物、水等が含まれていても良い。

【0025】処理ガス中のHC濃度は特に限定されないが、メタン換算で0.001~10体積%が好ましく、より好ましくは0.001~5体積%である。また処理ガス中の水濃度も特に限定されず、0.01~15体積%が例示できる。処理ガス中のHC濃度、水濃度は時間と共に変動していても良い。

【0026】更に、処理ガス中のHCを吸着除去する際の空間速度及び温度も特に限定されない。空間速度:100~500, 000 hr<sup>-1</sup>、温度-30~200℃であることが好ましい。

【0027】

【実施例】以下本発明を実施例により更に詳細に説明するが、本発明は、これらの実施例に何ら限定されるものではない。

【0028】<実施例1>吸着剤1の調製

SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>モル比が1660の東ソー製H型βゼオライト(商品名:HSZ-990HOA)を、硫酸チタン水溶液に添加し80℃で攪拌した後、水酸化ナトリウム水溶液を投入するpHスイングによる骨格SiのTi置換を行った。反応後、固液分離し、十分量の純水で洗浄した後、120℃で乾燥して、吸着剤を得た。吸着剤1のTi骨格置換量をICP発光分光分析(パーキンエルマー社Optima3000シリーズ)により分析したところ、Si/Ti=15、SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=1620であった。Sandersonの電気陰性度

平均化原理から酸素の電荷の絶対値を計算すると、0.214であった。

【0029】<実施例2>吸着剤2の調製

実施例1に対して、硫酸チタン水溶液の量を変更した以外は同様にして吸着剤を得た。吸着剤2の骨格置換量をICP発光分光分析(パーキンエルマー社Optima3000シリーズ)により分析したところ、Si/Ti=22、SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=1650であった。Sandersonの電気陰性度平均化原理から酸素の電荷の絶対値を計算すると、0.210であった。

【0030】<実施例3>吸着剤3の調製

テトラエチルオルトチタネートとテトラエチルオルトシリケートを窒素気流下で混合し冷却した後、K及びNaを含む水酸化テトラプロピルアンモニウム水溶液を滴下し、室温で攪拌した。さらに約90℃に加熱して、加水分解によって生じたエタノールを蒸留除去した。蒸留除去された混合物に純水を加えた後、170℃まで2時間で昇温させ、48時間攪拌した。反応後、固液分離し、十分量の純水で洗浄後、550℃で焼成して、吸着剤を得た。吸着剤3の骨格置換量をICP発光分光分析(パーキンエルマー社Optima3000シリーズ)により分析したところ、Si/Ti=20であった。Sandersonの電気陰性度平均化原理から酸素の電荷の絶対値を計算すると、0.211であった。

【0031】<実施例4>吸着剤4の調製

SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>モル比が100の東ソー製βゼオライト(商品名:HSZ-960NHA)を塩化カリウム水溶液中に添加し、80℃のイオン交換操作を2回行った。更に得られたゼオライトを、塩化カルシウム水溶液中に添加し、80℃のイオン交換操作を行った。イオン交換後、固液分離し、十分量の純水で洗浄した後、110℃で20時間乾燥して、吸着剤を得た。吸着剤4のイオン交換率をICP発光分光分析(パーキンエルマー社Optima3000シリーズ)により分析したところ、K/Al=85%、2Ca/Al=13%であった。Sandersonの電気陰性度平均化原理から酸素の電荷の絶対値を計算すると、0.214であった。

【0032】<実施例5>吸着剤5の調製

SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>モル比が40のNH<sub>4</sub>型ZSM-5(商品名:HSZ-840NHA)を、塩化セシウム水溶液中に添加し、80℃のイオン交換操作を2回行った。更に得られたゼオライトを、塩化マグネシウム水溶液中に添加し、80℃のイオン交換操作を行った。イオン交換後、固液分離し、十分量の純水で洗浄した後、110℃で20時間乾燥して、吸着剤を得た。吸着剤5のイオン交換率をICP発光分光分析(パーキンエルマー社Optima3000シリーズ)により分析したところ、Cs/Al=82%、2Mg/Al=10%であった。Sandersonの電気陰性度平均化原理から酸素の電荷の絶対値を計算すると、0.237であった。

## 【0033】＜比較例1＞比較吸着剤1

SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>モル比が1660の東ソー製H型βゼオライト（商品名：HSZ-990HOA）を、比較吸着剤1とした。Sandersonの電気陰性度平均化原理から酸素の電荷の絶対値を計算すると、0.201であった。

## 【0034】＜比較例2＞比較吸着剤2

SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>モル比が1880の東ソー製H型ZSM-5（商品名：HSZ-890HOA）を、比較吸着剤2とした。Sandersonの電気陰性度平均化原理から酸素の電荷の絶対値を計算すると、0.201であった。

## 【0035】＜比較例3＞比較吸着剤3の調製

SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>モル比が40の東ソー製NH<sub>4</sub>型ZSM-5（商品名：HSZ-840NHA）を、600℃で1時間空気焼成して、比較吸着剤3とした。Sandersonの電気陰性度平均化原理から酸素の電荷の絶対値を計算すると、0.207であった。

## 【0036】＜比較例4＞比較吸着剤4の調製

SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>モル比が40の東ソー製NH<sub>4</sub>型ZSM-5（商品名：HSZ-840NHA）を、塩化亜鉛水溶液中に添加し、80℃のイオン交換操作を1回行った。イオン交換後、固液分離し、十分量の純水で洗浄した後、110℃で20時間乾燥して、吸着剤を得た。比較吸着剤4のイオン交換率をICP発光分光分析（パーキンエルマー社Optima3000シリーズ）により分析したところ、2Zn/Al=74%であった。Sandersonの電気陰性度平均化原理から酸素の電荷の絶対値を計算すると、0.207であった。

## 【0037】＜比較例5＞比較吸着剤5の調製

SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>モル比が28のNH<sub>4</sub>型ZSM-5（商品名：HSZ-830NHA）を、塩化セシウム水溶液中に添加し、80℃のイオン交換操作を2回行った。更に得られたゼオライトを、塩化マグネシウム水溶液中に添加し、80℃のイオン交換操作を行った。イオン交換後、固液分離し、十分量の純水で洗浄した後、110℃で20時間乾燥して、吸着剤を得た。比較吸着剤5のイオン交換率をICP発光分光分析（パーキンエルマー社Optima3000シリーズ）により分析したところ、Cs/Al=65%、2Mg/Al=22%であった。Sandersonの電気陰性度平均化原理から酸素の電荷の絶対値を計算すると、0.242であった。

## 【0038】＜比較例6＞比較吸着剤6の調製

SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>モル比が40の東ソー製NH<sub>4</sub>型ZSM-5（商品名：HSZ-840NHA）を硝酸銀水溶液中に添加し、80℃のイオン交換操作を1回行った。イオン交換後、固液分離し、十分量の純水で洗浄した後、110℃で20時間乾燥して、吸着剤を得た。比較吸着剤6のイオン交換率をICP発光分光分析（パーキ

ンエルマー社Optima3000シリーズ）により分析したところ、Ag/Al=55%であった。Sandersonの電気陰性度平均化原理から酸素の電荷の絶対値を計算すると、0.209であった。

## 【0039】＜比較例7＞比較吸着剤7の調製

SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>モル比が100の東ソー製βゼオライト（商品名：HSZ-960NHA）を塩化リチウム水溶液中に添加し、80℃のイオン交換操作を1回行った。イオン交換後、固液分離し、十分量の純水で洗浄した後、110℃で20時間乾燥して、吸着剤を得た。比較吸着剤7のイオン交換率をICP発光分光分析（パーキンエルマー社Optima3000シリーズ）により分析したところ、Li/Al=50%であった。Sandersonの電気陰性度平均化原理から酸素の電荷の絶対値を計算すると、0.208であった。

【0040】＜HC吸着試験＞吸着剤1～5及び比較吸着剤1～7のHC吸着除去特性を以下の2種類の方法で評価した。所定の試料を空気流通下、500℃で前処理し、室温まで冷却した。次いで、表1（トルエン）または表2（i-オクタン）のモデル排ガスを室温下、ガス流速2000ml/minで吸着剤に接触させた。このときの空間速度は120,000hr<sup>-1</sup>であった。モデル排ガス中のHC吸着が飽和した後に、表1または表2のモデル排ガスからHCだけを除いたガスを吸着剤に接触させながら、吸着剤を10℃/minの昇温速度で昇温させ、吸着剤から脱離するHCをHC検出器により連続的に定量分析し、HC脱離スペクトルよりHCの吸着性能を評価した。

【0041】HCの吸着性能は、上記脱離スペクトルから以下のように評価することができる。HC吸着容量は、脱離スペクトルを積分して選られるHC脱離量から見積もることができる。吸着保持力は、脱離ピーク温度で見積もることができる。表3および表4のフレッシュ品の欄に、吸着剤重量当たりの昇温時のHC脱離量（μmol/g）、及び脱離ピーク温度（℃）を示す。

【0042】＜吸着剤の耐久試験＞吸着剤1～5及び比較吸着剤1～7を各々加圧成形後、粉碎して12～20メッシュに整粒した。清粒した吸着剤に、AirガスにH<sub>2</sub>Oを10体積%となるように含有させた混合ガスを流通しながら850℃で5時間処理した。これら耐久試験を施した吸着剤を＜HC吸着除去試験＞と同様な前処理、評価条件でHC吸着性能を評価した。耐久後の吸着剤重量当たりの昇温時のHC脱離量（μmol/g）、及び脱離ピーク温度（℃）を表3の耐久品の欄に示す。

## 【0043】

## 【表1】

HC吸着試験（トルエンTPD）に用いたガス組成

トルエン	5000ppmC（メタン換算）
H <sub>2</sub> O	3体積%
空気	バランス

HC吸着試験（1-オクタンTPD）に用いたガス組成

1-オクタン	5000ppmC（メタン換算）
H <sub>2</sub> O	3体積%
空気	バランス

【表2】

HC吸着試験結果（トルエンTPD）

吸着剤	構造	SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	イオン種	産業電荷   $\delta O$	フレッシュ品		耐久品	
					昇温脱離量 ( $\mu\text{mol/g}$ )	脱離ピーク 温度 (°C)	昇温脱離量 ( $\mu\text{mol/g}$ )	脱離ピーク 温度 (°C)
吸着剤1	*BEA	1620 (S1/T1=15)	H	0.214	493	145	505	143
吸着剤2	*BEA	1660 (S1/T1=22)	H	0.210	459	132	483	122
吸着剤3	MFI	$\infty$ (S1/T1=20)	—	0.211	356	130	373	128
吸着剤4	*BEA	100	K85% 2Ca13%	0.214	334	180	357	181
吸着剤5	MFI	40	Cs82% 2Mg10%	0.237	114	203	115	203
比較吸着剤1	*BEA	1660	H	0.201	424	101	744	85
比較吸着剤2	MFI	1880	H	0.201	319	92	362	89
比較吸着剤3	MFI	40	H	0.207	15	147	282	86
比較吸着剤4	MFI	40	Zn74% Cs65% 2Mg22%	0.207	86	100	92	98
比較吸着剤5	MFI	28	Cs65% 2Mg22%	0.242	19	198	<5	— (明確なピーク なし)
比較吸着剤6	MFI	40	Ag55%	0.209	174	374	322	86
比較吸着剤7	*BEA	100	Li50%	0.208	97	85	100	84

【表3】

【表4】

HC吸着試験結果（1-オクタンTPD）

吸着剤	構造	SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	イオン種	産業電荷   $\delta O$	フレッシュ品	
					昇温脱離量 ( $\mu\text{mol/g}$ )	脱離ピーク 温度 (°C)
吸着剤1	*BEA	1620 (S1/T1=15)	H	0.214	335	126
吸着剤2	*BEA	1660 (S1/T1=22)	H	0.210	329	121
吸着剤3	MFI	$\infty$ (S1/T1=20)	—	0.211	54	119
比較吸着剤1	*BEA	1660	H	0.201	327	117
比較吸着剤2	MFI	1880	H	0.201	53	113
比較吸着剤3	MFI	40	H	0.207	3	131

【発明の効果】本発明のHC吸着剤は、吸着したHCの高温での脱離量が多く、且つその脱離温度が高いというHC吸着性能を有する。更には高温での耐久処理後も、高いHC吸着性能を維持する。従って、本発明の吸

着剤を、HCを含有する処理ガスに接触させることで、従来技術で開示されている吸着剤よりも排ガス中のHCを効率良く吸着除去できる。

.....  
フロントページの続き

(51)Int. Cl.<sup>7</sup>

識別記号

FI

テーマコード（参考）

F01N 3/10

B01D 53/34

120D

3/28

301

F ターム(参考) 3G091 AB08 BA07 CA06 GB09Y  
4D002 AA33 AA40 AC10 BA04 CA07  
DA45 EA05  
4G066 AA13D AA23A AA47A AA61A  
AA62B AB24A CA51 DA02